

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Februar 2001 (08.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/09396 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C21D 8/04**, (74) Anwalt: **COHAUSZ & FLORACK**; Kanzlerstrasse 8a, 9/46, C22C 38/38, 38/32 D-40472 Düsseldorf (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07377 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 31. Juli 2000 (31.07.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 36 151.7 31. Juli 1999 (31.07.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **THYSSEN KRUPP STAHL AG** [DE/DE]; August-Thyssen-Strasse 1, D-40211 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ENGL, Bernhard** [DE/DE]; Fuchsweg 7, D-44267 Dortmund (DE). **GERBER, Thomas** [DE/DE]; Hagener Strasse 403, D-44229 Dortmund (DE). **HORN, Klaus** [DE/DE]; Stiegenweg 52, D-44369 Dortmund (DE).
- Veröffentlicht:**
— Mit internationalem Recherchenbericht.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HIGH RESISTANCE STEEL BAND OR SHEET AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: HÖHERFESTES STAHLBAND ODER -BLECH UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a high resistance steel band or sheet having a substantially ferritic or martensitic structure, with a martensitic part comprised between 4 and 20 %. In addition to the iron and the impurities resulting from the steel-making process, said steel band or sheet contains (in mass %) 0.05 - 0.2 % C, $\leq 1,0$ % Si, 0,8 - 2,0 % Mn, $\leq 0,1$ % P, $\leq 0,015$ % S, 0,02 - 0,4 % Al, $\leq 0,005$ % N, 0,25 - 1,0 % Cr, 0,002 - 0,01 % B. Preferably, the martensitic part is comprised between 5 % and 20 % of the substantially ferritic and martensitic structure. The inventive high resistance steel band or sheet which is made of a dual-phase steel exhibits good mechanical and technological properties, even after an annealing process including an over-aging treatment. The invention also relates to a method for producing said steel band or sheet.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein höherfestes Stahlband oder -blech, welches ein überwiegend ferritisch - martensitisches Gefüge aufweist, an welchem der Martensitanteil zwischen 4 bis 20 % beträgt, wobei das Stahlband oder -blech neben Fe und erschmelzungsbedingten Verunreinigungen (in Masse-%) 0,05 - 0,2 % C, $\leq 1,0$ % Si, 0,8 - 2,0 % Mn, $\leq 0,1$ % P, $\leq 0,015$ % S, 0,02 - 0,4 % Al, $\leq 0,005$ % N, 0,25 - 1,0 % Cr, 0,002 - 0,01 % B enthält. Vorzugsweise beträgt der Martensitanteil rund 5 % bis 20 % des überwiegend martensitisch-ferritischen Gefüges. Ein solches aus einem Dual-Phasen-Stahl hergestelltes höherfestes Stahlband oder -blech besitzt auch nach Durchlauf eines Glühprozesses unter Einschluss einer Überalterungsbehandlung gute mechanisch-technologische Eigenschaften. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemässen Stahlbands oder -blechs.

WO 01/09396 A1

Höherfestes Stahlband oder -blech und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft ein höherfestes Stahlband oder -blech mit einem überwiegend ferritisch - martensitischen Gefüge und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Im Rahmen der Verwendung von Stahlbändern und Stahlblechen der voranstehend genannten Art werden ständig höher werdende Anforderungen an die Vielseitigkeit der Verwendbarkeit und die Gebrauchseigenschaften gestellt. So werden immer bessere mechanische Eigenschaften derartiger Stahlbänder und -bleche verlangt. Dies betrifft insbesondere das Umformvermögen derartiger Materialien.

Ein gut umformbares Stahlband oder -blech zeichnet sich durch hohe, für eine gute Tiefziehbarkeit stehende r -Werte, hohe, für eine gute Streckziehbarkeit stehende n -Werte und hohe, positive plane-strain-Eigenschaften anzeigende Dehnungswerte aus. Ebenso kennzeichnend für eine gute Streckziehbarkeit ist ein niedriges Streckgrenzenverhältnis, welches aus dem Quotient von Streckgrenze und Zugfestigkeit gebildet wird.

Zu der allgemeinen Forderung nach zunehmenden Festigkeiten kommen ebenfalls zunehmende Anstrengungen im

Bereich des Leichtbaus. In diesem Gebiet werden zum Zwecke der Gewichtsersparnis Bleche mit verringerten Blechdicken eingesetzt. Der mit der Reduzierung der Blechdicke konstruktionsbedingt einhergehende Festigkeitsverlust kann durch eine Steigerung der Festigkeit der Bleche selbst ausgeglichen werden. Allerdings zieht eine Steigerung der Festigkeit naturgemäß eine Abnahme der Umformbarkeit nach sich. Vorrangiges Ziel der Weiterentwicklung von Werkstoffen der hier in Rede stehenden Art ist daher die Steigerung der Festigkeiten bei gleichzeitig möglichst geringer Abnahme der Umformbarkeit.

Zahlreiche höherfeste, mikrolegierte oder P-legierte Stähle mit guter Kaltumformbarkeit sind in den Stahl-Eisen-Werkstoffblättern 093 und 094 angegeben. Zum Teil weisen diese Stähle Bake-Hardening-Eigenschaften auf. Letztere lassen sich insbesondere durch Anwendung eines Durchlaufglühverfahrens erzielen, welches gegebenenfalls mit einem Schmelztauchveredelungsverfahren gekoppelt wird.

Zudem hat man in der Praxis erfolgreich versucht, die Festigkeit von Stählen bei gleichzeitig deutlich höherer Umformbarkeit durch eine Erhöhung der Legierungsgehalte zu steigern. Ergänzend oder alternativ konnten diese Eigenschaften durch beschleunigte Abkühlraten während des Warmwalzprozesses oder Durchlaufglühprozesses verbessert werden. Der Nachteil dieser Vorgehensweise besteht jedoch darin, daß durch die erhöhten Gehalte an Legierungselementen und die Einrichtung und den Betrieb der erforderlichen Kühleinrichtungen hohe Kosten verursacht werden.

Herkömmliche Durchlaufglühanlagen für Feinblech sind hinter dem Glüh- und Abkühlteil mit einem Überalterungs-ofen ausgestattet. In einer solchen Überalterungszone findet eine "Überalterung" des Stahlbandes oder -blechs statt, indem das verarbeitete Stahlband oder -blech in einem Temperaturbereich $\leq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten wird. Dieses Halten bei einer Temperatur von bis zu $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ bewirkt bei niedrig legierten, weichen Stählen eine weitgehende Ausscheidung gelösten Kohlenstoffs als Karbid. Durch diese Ausscheidung von Karbid werden die mechanisch-technologischen Eigenschaften des Stahlbandes oder -blechs positiv beeinflusst. Bei der Herstellung von Dual-Phasen-Stählen in Durchlaufglühanlagen kann es jedoch beim Durchlaufen der Überalterungszone zu unerwünschten Anlasseffekten im Martensit kommen.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein aus einem Dual-Phasen-Stahl hergestelltes höherfestes Stahlband oder -blech zu schaffen, welches auch nach Durchlauf eines Glühprozesses unter Einschluß einer Überalterungsbehandlung gute mechanisch-technologische Eigenschaften besitzt. Darüber hinaus soll ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Bandes oder Blechs angegeben werden.

Diese Aufgabe wird einerseits durch ein höherfestes Stahlband oder -blech gelöst, welches ein überwiegend ferritisch - martensitisches Gefüge aufweist, an welchem der Martensitanteil zwischen 4 bis 20 % beträgt, wobei das Stahlband oder -blech neben Fe und erschmelzungsbedingten Verunreinigungen (in Masse-%) 0,05 - 0,2 % C, $\leq 1,0\text{ } \%$ Si, 0,8 - 2,0 % Mn, $\leq 0,1\text{ } \%$ P,

$\leq 0,015 \text{ \% S}$, $0,02 - 0,4 \text{ \% Al}$, $\leq 0,005 \text{ \% N}$, $0,25 - 1,0 \text{ \% Cr}$, $0,002 - 0,01 \text{ \% B}$ enthält. Vorzugsweise beträgt der Martenistanteil rund 5 % bis 20 % des überwiegend martensitisch-ferritischen Gefüges.

Ein erfindungsgemäßes Stahlband oder Stahlblech weist hohe Festigkeiten von mindestens 500 N/mm^2 bei gleichzeitig gutem Umformvermögen auf, ohne daß dazu besonders hohe Gehalte an bestimmten Legierungselementen erforderlich sind. Zur Steigerung der Festigkeit greift die Erfindung auf den an sich schon bei Stählen für warmgewalzte Bänder und Schmiedeteile bekannten umwandlungsbeeinflussenden Effekt des Elementes Bor zurück. Die festigkeitssteigernde Wirkung des Bors wird dabei dadurch sichergestellt, daß dem Stahlwerkstoff erfindungsgemäß mindestens ein alternativer Nitridbildner, vorzugsweise Al und ergänzend Ti, beigegeben wird. Die Wirkung der Zugabe an Titan und Aluminium besteht darin, daß sie den im Stahl enthaltenen Stickstoff binden, so daß Bor zur Bildung von härtesteigernden Karbiden zur Verfügung steht. Unterstützt durch den notwendig vorhandenen Cr-Gehalt wird auf diese Weise ein höheres Festigkeitsniveau erreicht als bei vergleichbaren Stählen, die in konventioneller Weise zusammengesetzt sind.

Wie erwähnt, ist die festigkeitssteigernde Wirkung von Bor in Stählen im Stand der Technik im Zusammenhang mit der Herstellung von Warmband oder Schmiedeteilen schon diskutiert worden. So beschreibt beispielsweise die deutsche Offenlegungsschrift DE 197 19 546 A1 ein Warmband höchster Festigkeit, welchem wahlweise Ti in einer Menge zulegiert wird, die für eine stöchiometrische

Abbindung des im Stahl vorhandenen Stickstoffs ausreicht. Auf diese Weise wird der ebenfalls zugegebene Anteil an Bor vor der Bindung an Stickstoff geschützt. Damit kann das Bor ungehindert zur Festigkeitssteigerung und Durchhärthbarkeit des Stahls beitragen. Des weiteren wird in der deutschen Offenlegungsschrift DE 30 07 560 A1 die Herstellung eines höherfesten, warmgewalzten Dualphasen-Stahles beschrieben, dem Bor in einem Anteil von 0,0005 bis 0,01 Gewichts-% zugegeben ist. Der Zweck der Bor-Zugabe besteht in diesem Fall in der Verzögerung der Ferrit-Perlit-Umwandlung.

Überraschend hat sich herausgestellt, daß bei einem erfindungsgemäßen höherfesten Stahlband oder Stahlblech der Anteil des Martensit auch dann erhalten bleibt, wenn das betreffende Material nach dem Kaltwalzen einer Glühbehandlung mit nachfolgender Abkühlung und Überalterung oder einer Schmelztauchveredelung ausgesetzt wird. Die Streckgrenzen eines erfindungsgemäßen Bandes oder Blechs liegen zwischen 250 N/mm^2 und 350 N/mm^2 . Die Zugfestigkeiten betragen 500 N/mm^2 bis mehr als 600 N/mm^2 , insbesondere bis 650 N/mm^2 . Das Material ist im undressierten Zustand praktisch streckgrenzdehnungsfrei ($A_{RE} \leq 1,0$). Ein erfindungsgemäßes Stahlband oder -blech weist damit Eigenschaften und Merkmale auf, wie sie bislang für niedrig legierte Stähle nicht erreicht werden konnten.

Ein weiterer Vorteil erfindungsgemäßer Stähle besteht in ihrer Beständigkeit gegen Anlaßeffekte. Das insbesondere bei herkömmlich zusammengesetzten Zweiphasenstählen bestehende Problem, daß der Martensitanteil bei einer Überalterungsbehandlung angelassen wird und es auf diese

Weise zu einer Abnahme der Festigkeit kommt, wird bei erfindungsgemäß zusammengesetzten Stählen durch die Anwesenheit von Chrom vermieden.

Bevorzugt weist ein erfindungsgemäßes Stahlband oder -blech zusätzlich einen Ti-Gehalt von mindestens $2,8 \times A_N$, mit A_N = Anteil an N in Masse-%, auf. Dabei kann der Al-Gehalt auf einen Bereich von 0,02 - 0,05 Masse-% beschränkt werden. Bei dieser Ausgestaltung der Erfindung wird dem im Stahl enthaltenen Stickstoff nicht nur Al als Nitridbildner angeboten, sondern es ist eine für die stöchiometrische Abbindung des Stickstoffs ausreichende Menge an Ti vorhanden. Ist dagegen im Stahl kein Ti vorhanden, so sollte der Al-Gehalt des Stahlbandes oder -blechs von 0,1 bis 0,4 Masse-% betragen. Durch die Anwesenheit von Aluminium und/oder Titan bildet sich bei Abkühlung zunächst verhältnismäßig grobkörniges TiN und/oder AlN. Da Titan und Aluminium affiner zu Stickstoff sind als Bor, steht der vorhandene Borgehalt für die Karbidbildung zur Verfügung. Dies beeinflusst die mechanischen Eigenschaften erfindungsgemäßer Stähle günstiger als dies der Fall ist, wenn bei Abwesenheit von ausreichenden Titan- oder Aluminiumgehalten beispielsweise zunächst feinkörniges BN ausgeschieden wird.

Eine Möglichkeit der Herstellung eines erfindungsgemäßen Stahlbandes oder -blechs besteht darin, das Stahlband oder -blech durch Kaltwalzen eines Warmbandes zu erzeugen. Alternativ kann jedoch auch ein dünnes Warmband ohne weiteres Kaltwalzen zu einem erfindungsgemäßen Stahlband verarbeitet werden, sofern seine Dicke für die Weiterverarbeitung ausreichend reduziert ist. Ein solches

Warmband kann beispielsweise auf einer Gießwalzanlage hergestellt werden, in welcher ein gegossener Stahlstrang unmittelbar zu einem Warmband geringer Dicke ausgewalzt wird. Unabhängig davon, welcher Weg der Herstellung des Stahlbandes oder -blechs beschritten wird, wird die voranstehend genannte Aufgabe hinsichtlich des Herstellverfahrens dadurch gelöst, daß das Stahlband oder -blech im Durchlaufofen einer Glühbehandlung unterzogen wird, bei der die Glühtemperatur zwischen 750 °C und 870 °C, vorzugsweise zwischen 750 °C und 850 °C, liegt, und daß das geglühte Stahlband oder -blech anschließend von der Glühtemperatur mit einer Abkühlgeschwindigkeit von wenigstens 20 °C / s und höchstens 100 °C / s abgekühlt wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren läßt sich auf Basis eines C-Mn-Stahls, dem Bor und mindestens Al und ggf. ergänzend Ti als Nitridbildner zugegeben ist, ein Stahlband herstellen, das auch unter den angegebenen Glüh- und Abkühlbedingungen den gewünscht hohen Martensitanteil von rund 5 % bis 20 % besitzt. Anders als bei herkömmlicher Vorgehensweise ist es dazu nicht erforderlich, das Stahlband oder Stahlblech zur Bildung von Martensit im Gefüge nach dem Durchlaufglühen mit einer hohen Abkühlgeschwindigkeit abzukühlen. Statt dessen gewährleistet das im Gitter frei gelöste Bor, daß die Martensitbildung auch bei niedrigen Abkühlgeschwindigkeiten derart einsetzt, daß ein überwiegendes Ferrit-/ Martensitgefüge mit den dualphasentypischen Eigenschaftskombinationen entsteht. Es ist festgestellt worden, daß dieser Effekt schon bei einem Anteil von 0,002 bis 0,005 % Bor wirksam ist. Somit ermöglicht die Erfindung die Herstellung eines

höherfesten Stahlbandes oder Stahlblechs, ohne daß dazu kostenaufwendige Vorrichtungen zum Abkühlen eingesetzt oder große Mengen an Legierungselementen verwendet werden müssen.

Des weiteren ist festgestellt worden, daß erfindungsgemäß erzeugte Stähle keine nennenswerten Eigenschaftsverschlechterungen durch Anlaßeffekte im Martensit beim Durchlauf der Überalterung erfahren. In solchen Fällen, in denen keine Schmelztauchveredelung des Stahlbandes oder -blechs durchgeführt wird, kann die Überalterung bis zu 300 s dauern und die Behandlungstemperatur 300 °C bis 400 °C betragen. Wird dagegen eine Schmelztauchveredelung, beispielsweise eine Feuerverzinkung, durchgeführt, so sollte die Haltedauer während einer möglichen Überalterung beim Verzinken bis zu 80 s betragen und die Behandlungstemperatur zwischen 420 °C und 480 °C liegen. Darüber hinaus können die Eigenschaften eines erfindungsgemäß erzeugten, verzinkten Stahlbandes oder -blechs noch dadurch verbessert werden, daß nach der Verzinkung eine an sich bekannte "Galvannealing"-Behandlung durchgeführt wird. Bei einer derartigen Behandlung wird feuerverzinktes Blech oder Band nach dem Schmelztauchen geglüht. Je nach Anwendungsfall kann es darüber hinaus zweckmäßig sein, das Stahlband oder -blech abschließend zu dressieren.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

In Tabelle 1 sind die Legierungsgehalte und die technologisch-mechanischen Kennwerte A_{RE}

(Streckgrenzdehnung), R_{eL} (untere Streckgrenze), R_m (Zugfestigkeit), R_{eL}/R_m (Streckgrenzverhältnis) und A_{80} (Bruchdehnung) für erfindungsgemäße Stahlbänder A1 - A4 angegeben. Dem gegenübergestellt sind in derselben Tabelle die entsprechenden Angaben zu Vergleichsstahlbändern B1 - B5, C1 - C5, D1 - D4 und E1.

Bei allen in Tabelle 1 angegebenen erfindungsgemäßen und zum Vergleich angegebenen Stahlbändern A1 - E1 liegt der C-Gehalt zwischen 0,07 und 0,08 Masse-%. Bei den angeführten Vergleichsstahlbändern B1 - B5 ist der Mn-Gehalt von 1,5 - 2,4 Masse-% zur Beeinflussung des Umwandlungsverhaltens herangezogen worden. Im Fall der Vergleichsstahlbänder C1 - C5 ist zum selben Zweck eine Elementenkombinationen aus Si (um 0,4 Masse-%) und Mn (1,5 - 2,4 Masse-%) und im Fall der Vergleichsstahlbänder D1 - D4 eine Kombination der Gehalte an Si (bis 0,7 Masse-%), Mn (1,2 - 1,6 Masse-%) und Cr (0,5 Masse-%) benutzt worden. Beim Vergleichsstahlband E1 ist zusätzlich Mo vorgesehen.

Bei den erfindungsgemäßen Stahlbändern A1-A4 ist neben dem ebenfalls eingesetzten Si (bis 1,0 Masse-%) und Mn (0,8 - 1,5 Masse-%) die stark umwandlungsverzögernde Eigenschaft des Bors genutzt worden. Um die Bildung von Bor-Nitriden zu vermeiden, wurde mit Ti als Nitridbildner der Stickstoff abgebunden. Der zu diesem Zweck vorhandene Ti-Gehalt lag bei N-Gehalten von 0,004 bis 0,005 Masse-% um 0,03 Masse-%, während der B-Gehalt ca. 0,003 Masse-% betrug.

Nach der Erschmelzung der Stähle A1 - A4 und dem Gießen jeweils einer Bramme erfolgte eine Erwärmung der

jeweiligen Bramme auf 1170 °C. Dann wurde aus der erwärmten Bramme ein Warmband mit einer Dicke von 4,2 mm gewalzt. Die Endwalztemperatur lag bei 845 - 860 °C. Das Warmband wurde anschließend bei einer Temperatur von 620 °C gehaspelt, wobei die mittlere Coilabkühlung 0,5 °C/min betrug. Anschließend wurde das Warmband gebeizt und auf eine Dicke von 1,25 mm kaltgewalzt.

Das jeweilige kaltgewalzte Stahlband wurde einer Durchlaufglühung unterzogen, die sich an einer Standardfahrweise mit Überalterung für niedriglegierte, weiche Stähle orientierte. Wesentliche Kennzeichen dieser Glüh- und Überalterungsbehandlung waren eine Glühtemperatur während des Durchlaufglühens von 800 °C und eine zweigeteilte Abkühlung mit abschließendem Durchlaufen der Überalterungszone. Die Abkühlung erfolgte zunächst auf 550 - 600 °C mit einer Abkühlgeschwindigkeit von ca. 20 °C / s. Anschließend wurde mit einer Abkühlgeschwindigkeit von ca. 50 °C / s auf 400 °C abgekühlt. Die abschließende Überalterungsbehandlung bestand in einem Halten im Temperaturbereich von 400 - 300 °C für eine Zeit von 150 s.

Die in Tabelle 1 für die erfindungsgemäß hergestellten Stahlbänder A1 bis A4 angegebenen mechanisch-technologischen Kennwerte nach einer herkömmlichen Durchlaufglühung im undressierten Zustand belegen die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Stahlbänder bzw. -bleche im Vergleich mit den zusätzlich aufgeführten höherfesten Legierungskonzepten der Vergleichsstahlbänder. Das Fehlen einer Streckgrenzdehnung im undressierten Zustand bei den erfindungsgemäßen Stahlbändern weist deutlich auf die

günstige Ferrit/Martensit-Gefügeausbildung hin. Die Dehngrenzen liegen unter 300 N/mm^2 und die Festigkeitswerte zwischen 530 N/mm^2 und 630 N/mm^2 . Hierdurch zeigt das jeweilige Stahlband A1 - A4 bei plastischer Verformung ein gutes Verfestigungsverhalten, was sich auch in einem sehr niedrigen Streckgrenzverhältnis ($R_e/R_m < 0,5$) äußert. Die Bruchdehnungswerte liegen für Festigkeiten von $540 - 580 \text{ N/mm}^2$ zwischen 27 und 30 %; für ca. 630 N/mm^2 bei immer noch guten 25 %. Die mechanischen Eigenschaften sind insgesamt isotrop.

Alle Vergleichsstahlbänder mit Festigkeiten, welche auf dem Niveau erfindungsgemäßer Stahlbänder liegen, zeigen in der überwiegenden Zahl der Fälle schlechtere Dehnungswerte bei vor allem deutlich angehobenen Streckgrenzdehnungswerten. Dies bringt ein ungünstigeres Verfestigungsverhalten mit sich.

Bei den Vergleichsstahlbändern läßt sich nur durch sehr hohe Mn-Gehalte von mehr als 2,1 Masse-% (Vergleichsstahlbänder B4, B5, C5) Streckgrenzdehnungsfreiheit realisieren. Auch sind deutlich höhere Festigkeitswerte feststellbar. Gleichzeitig werden allerdings ungünstigere Streckgrenzdehnungsverhältnisse und geringere Dehnungen erreicht.

In Tabelle 2 sind die Legierungsgehalte und die technologisch-mechanischen Kennwerte A_{RE} (Streckgrenzdehnung), R_{eL} (untere Streckgrenze), R_m (Zugfestigkeit), R_{eL}/R_m (Streckgrenzverhältnis) und A_{80} (Bruchdehnung) für ein erfindungsgemäßes Stahlband F1

angegeben. Zur Herstellung des Stahlbands F1 ist zunächst ein Ti-B-legierter C-Mn-Stahl erschmolzen und nachfolgend in herkömmlicher Weise warm- und kaltgewalzt worden. Anschließend ist das kaltgewalzte Stahlband F1 geglüht und durch eine Feuerverzinkungsanlage geleitet worden.

Die Glühung wurde bei 870 °C durchgeführt. Daran schloß sich eine Haltephase bei 480 °C für 60 Sekunden an. Die Zinkbadtemperatur betrug 460 °C. Die Betriebsbedingungen sind im einzelnen in Tabelle 3 angegeben. Die Eigenschaften des derart schmelztauchveredelten, abschließend dressierten Stahlbands F1 liegen im Bereich der Eigenschaften der erfindungsgemäßen, in Tabelle 1 angegebenen Werte.

In Tabelle 4 sind auch für erfindungsgemäße Stahlbänder G1¹ -G1⁴ die Legierungsgehalte und die technologisch-mechanischen Kennwerte A_{RE} (Streckgrenzdehnung), R_{eL} (untere Streckgrenze), R_m (Zugfestigkeit), R_{eL}/R_m (Streckgrenzverhältnis) und A₈₀ (Bruchdehnung) für erfindungsgemäße Stahlbänder A1 - A4 angegeben. Die Stahlbänder G1¹ -G1⁴ sind jeweils basierend auf einem Stahl identischer Zusammensetzung erzeugt und einem herkömmlichen Warm- und Kaltwalzprozeß unterzogen worden.

Die kaltgewalzten Stahlbänder G1¹ und G1² haben eine Durchlaufglühbehandlung durchlaufen, während die Stahlbänder G1³ und G1⁴ einer Feuerverzinkungsbehandlung unterzogen worden sind. Die jeweiligen Betriebsbedingungen sind in Tabelle 5 angegeben. Bei Glühtemperaturen von 780 - 800 °C liegen die Zugfestigkeiten der Stahlbänder G1¹ -G1⁴ bei etwa 500

N/mm². Der Fließbeginn ist weitgehend
streckgrenzdehnungsfrei ($A_{RE} \leq 1,0\%$).

Stahl band	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cr	Mo	Ti	B	A _{pe}	R _{el.}	R _m	R _{el./R_m}	A ₈₀										
																	[Masse-%]									
																	[%]	[N/mm ²]	[N/mm ²]	[-]	[%]					
A1	0,08	0,01	1,48	0,01	0,012	0,04	0,004	0,5	-	0,028	0,003	0	258	544	0,47	27										
A2	0,08	0,39	1,23	0,01	0,012	0,03	0,004	0,5	-	0,028	0,0032	0	252	531	0,47	30										
A3	0,08	0,79	1,24	0,009	0,012	0,03	0,005	0,51	-	0,029	0,0032	0	260	582	0,45	28										
A4	0,08	0,78	1,46	0,009	0,013	0,04	0,004	0,51	-	0,029	0,003	0	266	631	0,42	25										
B1	0,07	0,01	1,53	0,012	0,01	0,03	0,005	-	-	-	-	3,6	366	475	0,77	24										
B2	0,07	0,03	1,87	0,011	0,013	0,02	0,004	-	-	-	-	1,2	350	557	0,63	17										
B3	0,07	0,01	1,95	0,011	0,01	0,03	0,004	-	-	-	-	1,0	350	602	0,58	15										
B4	0,08	0,02	2,14	0,012	0,009	0,03	0,003	-	-	-	-	0	389	701	0,55	15										
B5	0,08	0,03	2,4	0,011	0,011	0,04	0,004	-	-	-	-	0	522	852	0,61	11										
C1	0,08	0,42	1,53	0,019	0,012	0,03	0,005	-	-	-	-	3,6	428	571	0,75	30										
C2	0,07	0,38	1,63	0,011	0,011	0,03	0,003	-	-	-	-	3,0	420	583	0,72	28										
C3	0,08	0,35	1,93	0,012	0,013	0,03	0,004	-	-	-	-	1,2	407	668	0,61	19										
C4	0,07	0,32	2,11	0,011	0,011	0,03	0,004	-	-	-	-	1,1	416	707	0,59	19										
C5	0,08	0,40	2,38	0,011	0,009	0,03	0,004	-	-	-	-	0	477	898	0,53	21										
D1	0,07	0,01	1,26	0,009	0,01	0,03	0,003	0,49	-	-	-	5,0	370	455	0,81	26										
D2	0,08	0,01	1,60	0,01	0,013	0,04	0,005	0,3	-	-	-	3,0	358	486	0,74	28										
D3	0,07	0,01	1,46	0,01	0,011	0,02	0,004	0,48	-	-	-	2,1	311	468	0,66	26										
D4	0,08	0,73	1,41	0,01	0,01	0,03	0,005	0,56	-	-	-	1,7	327	570	0,57	25										
E1	0,08	0,03	1,35	0,011	0,009	0,04	0,004	0,51	0,32	-	-	2,5	341	471	0,73	27										

Tabelle 1

Stahl band	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cr	Mo	Ti	B	A _{pe}	R _{eL}	R _m	R _{eL} /R _m	A ₈₀
	[Masse-%]											[%]	[N/mm ²]	[N/mm ²]	[-]	[%]
F1	0,08	0,04	1,5	0,013	0,014	0,06	0,01	0,52	-	0,029	0,0031	0	278	521	0,53	24

Tabelle 2

Stahl band	Vorwärmer	Glühofen	Kühlzone	Rüssel	Zinkbad	Bandgeschwindigkeit
	[°C]					[m/min]
F1	830	870	480	325	460	70

Tabelle 3

Stahl band	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cr	Mo	Ti	B	A _{Re}	R _{eL}	R _m	R _{eL} /R _m	A ₉₀
						[Masse-%]										
G1 ¹	0,072	0,09	1,49	-	0,01	0,103	0,0047	0,5	-	-	0,0045	0	241	521	0,463	21,7
G1 ²	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0	295	563	0,524	15,0
G1 ³	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0,9	264	488	0,541	27,8
G1 ⁴	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0	267	515	0,518	23,1

Tabelle 4

Stahl	Art	Glühtemperatur		Haltezeit		Überalterung		Haltezeit	
		[°C]		[s]		[°C]		[s]	
G1 ¹	Durchlaufglühe	780		75		350		180	
G1 ²	"	800		75		350		180	
G1 ³	Feuerverzinkung	780		75		460		60	
G1 ⁴	"	800		75		460		60	

Tabelle 5

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Höherfestes Stahlband oder -blech mit einem überwiegend ferritisch - martensitischen Gefüge, an welchem der Martensitanteil zwischen 4 % bis 20 % beträgt, enthaltend neben Fe und erschmelzungsbedingten Verunreinigungen (in Masse-%)

C: 0,05 - 0,2 %,
Si: ≤ 1,0 %,
Mn: 0,8 - 2,0 %,
P: ≤ 0,1 %,
S: ≤ 0,015 %,
Al: 0,02 - 0,4 %,
N: ≤ 0,005 %,
Cr: 0,25 - 1,0 %,
B: 0,002 - 0,01 %.

2. Stahlband oder -blech nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß es zusätzlich einen Ti-Gehalt von mindestens $2,8 \times A_N$, mit A_N = Anteil an N in Masse-%, aufweist.
3. Stahlband oder -blech nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß sein Al-Gehalt 0,02 - 0,05 Masse-% beträgt.

4. Stahlband oder -blech nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß sein Al-Gehalt 0,1 - 0,4 Masse-% beträgt.
5. Stahlband oder -blech nach einem der voranstehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß sein B-Gehalt 0,002 bis 0,005 Masse-% beträgt.
6. Verfahren zur Herstellung eines Stahlbandes oder -blechs nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem das Stahlband oder -blech durch Kaltwalzen eines Warmbandes erzeugt wird, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß das kaltgewalzte Stahlband oder -blech im Durchlaufofen einer Glühbehandlung unterzogen wird, bei der die Glühtemperatur zwischen 750 °C und 870 °C, vorzugsweise zwischen 750 °C und 850 °C, liegt, und d a ß das geglühte Stahlband oder -blech anschließend von der Glühtemperatur mit einer Abkühlgeschwindigkeit von wenigstens 20 °C / s und höchstens 100 °C / s abgekühlt wird.
7. Verfahren zur Herstellung eines Stahlbandes oder -blechs nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem das Stahlband oder -blech durch Glühen eines dünnen Warmbandes erzeugt wird, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß das Stahlband oder -blech als dünnes Warmband im Durchlaufofen einer Glühbehandlung unterzogen wird, bei der die Glühtemperatur zwischen 750 °C und 870 °C, vorzugsweise zwischen 750 °C und 850 °C, liegt, und d a ß das geglühte Stahlband oder -blech anschließend von der Glühtemperatur mit einer Abkühlgeschwindigkeit

von wenigstens 20 °C / s und höchstens 100 °C / s abgekühlt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß das durchlaufgeglühte, abgekühlte Stahlband oder -blech eine Überalterungszone durchläuft.
9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß die Verweildauer in der Überalterungszone bis zu 300 s beträgt und die Behandlungstemperatur 300 °C bis 400 °C beträgt.
10. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß das Stahlband oder -blech einer Schmelztauchveredelung unterzogen wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß die für die Verzinkung und das Durchlaufen der Überalterungszone benötigte Behandlungsdauer bis zu 80 s beträgt und die Behandlungstemperatur zwischen 420 °C und 480 °C liegt.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß nach der Verzinkung eine Galvannealing-Behandlung durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, daß das
Stahlband oder -blech abschließend dressiert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/07377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C21D8/04 C21D9/46 C22C38/38 C22C38/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C21D C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	W0 98 41664 A (NIPPON STEEL CORP) 24 September 1998 (1998-09-24) -& EP 0 969 112 A 5 January 2000 (2000-01-05) claims 1-12 tables 1-8 ---	1-13
A	DE 30 07 560 A (KAWASAKI STEEL CO) 3 September 1981 (1981-09-03) cited in the application claims 1-5 page 17, paragraph 2 -page 19, paragraph 4 --- -/--	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 October 2000

Date of mailing of the international search report

09/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassi, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/07377

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 055 (C-1023), 3 February 1993 (1993-02-03) -& JP 04 268016 A (KOBE STEEL LTD), 24 September 1992 (1992-09-24) abstract ----	1-13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 03, 31 March 1997 (1997-03-31) -& JP 08 311561 A (NKK CORP), 26 November 1996 (1996-11-26) abstract ----	1-13
A	US 4 336 080 A (NAKAOKA KAZUhide ET AL) 22 June 1982 (1982-06-22) claims 1-9 column 10, line 5 -column 12, line 2 ----	1-13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 223 (C-133), 9 November 1982 (1982-11-09) -& JP 57 126924 A (SUMITOMO KINZOKU KOGYO KK), 6 August 1982 (1982-08-06) abstract -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07377

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9841664	A	24-09-1998	JP 11036039 A	09-02-1999
			JP 11061327 A	05-03-1999
			JP 11080878 A	26-03-1999
			AU 717294 B	23-03-2000
			AU 6311898 A	12-10-1998
			CN 1251140 T	19-04-2000
			EP 0969112 A	05-01-2000
			JP 10317096 A	02-12-1998
			AU 716203 B	24-02-2000
			AU 5576798 A	18-08-1998
			CN 1246161 T	01-03-2000
			EP 0974677 A	26-01-2000
			WO 9832889 A	30-07-1998
DE 3007560	A	03-09-1981	FR 2477178 A	04-09-1981
JP 04268016	A	24-09-1992	NONE	
JP 08311561	A	26-11-1996	NONE	
US 4336080	A	22-06-1982	JP 1006262 B	02-02-1989
			JP 1610667 C	15-07-1991
			JP 56084443 A	09-07-1981
			BE 886429 A	01-04-1981
			CA 1128841 A	03-08-1982
			DE 3045761 A	25-06-1981
			FR 2472021 A	26-06-1981
			GB 2070056 A, B	03-09-1981
			IT 1134555 B	13-08-1986
JP 57126924	A	06-08-1982	JP 1404010 C	09-10-1987
			JP 62009647 B	02-03-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07377

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C21D8/04 C21D9/46 C22C38/38 C22C38/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C21D C22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98 41664 A (NIPPON STEEL CORP) 24. September 1998 (1998-09-24) -& EP 0 969 112 A 5. Januar 2000 (2000-01-05) Ansprüche 1-12 Tabellen 1-8	1-13
A	DE 30 07 560 A (KAWASAKI STEEL CO) 3. September 1981 (1981-09-03) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-5 Seite 17, Absatz 2 -Seite 19, Absatz 4 --- -/-	1-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vlassi, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07377

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 055 (C-1023), 3. Februar 1993 (1993-02-03) -& JP 04 268016 A (KOBE STEEL LTD), 24. September 1992 (1992-09-24) Zusammenfassung ----	1-13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 03, 31. März 1997 (1997-03-31) -& JP 08 311561 A (NKK CORP), 26. November 1996 (1996-11-26) Zusammenfassung ----	1-13
A	US 4 336 080 A (NAKAOKA KAZUhide ET AL) 22. Juni 1982 (1982-06-22) Ansprüche 1-9 Spalte 10, Zeile 5 -Spalte 12, Zeile 2 ----	1-13
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 223 (C-133), 9. November 1982 (1982-11-09) -& JP 57 126924 A (SUMITOMO KINZOKU KOGYO KK), 6. August 1982 (1982-08-06) Zusammenfassung -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07377

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9841664 A	24-09-1998	JP 11036039 A	09-02-1999
		JP 11061327 A	05-03-1999
		JP 11080878 A	26-03-1999
		AU 717294 B	23-03-2000
		AU 6311898 A	12-10-1998
		CN 1251140 T	19-04-2000
		EP 0969112 A	05-01-2000
		JP 10317096 A	02-12-1998
		AU 716203 B	24-02-2000
		AU 5576798 A	18-08-1998
		CN 1246161 T	01-03-2000
		EP 0974677 A	26-01-2000
		WO 9832889 A	30-07-1998
DE 3007560 A	03-09-1981	FR 2477178 A	04-09-1981
JP 04268016 A	24-09-1992	KEINE	
JP 08311561 A	26-11-1996	KEINE	
US 4336080 A	22-06-1982	JP 1006262 B	02-02-1989
		JP 1610667 C	15-07-1991
		JP 56084443 A	09-07-1981
		BE 886429 A	01-04-1981
		CA 1128841 A	03-08-1982
		DE 3045761 A	25-06-1981
		FR 2472021 A	26-06-1981
		GB 2070056 A, B	03-09-1981
		IT 1134555 B	13-08-1986
JP 57126924 A	06-08-1982	JP 1404010 C	09-10-1987
		JP 62009647 B	02-03-1987